

催化氧化环己酮/环己醇清洁合成己二酸*

张世刚, 姜 恒**, 官 红

(辽宁石油化工大学 石化分院材料科学系, 辽宁·抚顺 113001)

摘 要:以质量分数为 30% 的过氧化氢为氧化剂, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 在酸性配体存在的条件下催化氧化环己酮/环己醇清洁合成己二酸。反应在无溶剂、无相转移剂条件下进行, 考察了各种不同配体及配体用量等对反应的影响。采用磺基水杨酸为配体, 与 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:2 时, 催化氧化环己酮和环己醇的己二酸的分离产率分别为 82.1% 和 68.6%。并进一步考察了该催化体系对环己酮和环己醇混合物的催化性能。

关键词:清洁催化氧化; 过氧化氢; 己二酸; 环己酮

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-0511(2002)05-0004-03

己二酸俗称肥酸, 是一种重要的化学品, 目前世界范围内己二酸的年产量达到 220 万 t, 并还有扩大的趋势, 年增长率达 2%^[1]。目前工业生产己二酸的方法主要是以环己烷为原料经氧化成环己醇、环己酮的混合物, 再用硝酸氧化成己二酸的两步氧化法。而该工艺不可避免的会有氮氧化物的排出, 尽管人们对其进行了大量的改进^[2], 加强对氮氧化物的回收和重新利用, 但每年还是约有 40 万 t 的氮氧化物(相当于人类活动产生的总量的 5%~8%)被排入大气中^[3]。众所周知, 氮氧化物是造成大气层臭氧层破坏的主要原因, 而且氮氧化物还可以形成酸雨和酸雾等, 对环境危害极大。

随着环境立法的日趋完善和公众环保意识的不断加强, 开发新的清洁无害的己二酸合成工艺势在必行, 目前关于此类的工作主要集中于以下几方面: 戊烯酸加氢羧化制备己二酸^[4,5], 环己烷的直接氧化制备己二酸^[6-8]; 丁二烯法制己二酸^[9]; 生物分解制己二酸^[10]; 分解葡萄糖制己二酸^[11]。以上多作为尝试的思路, 或产率不高, 或生产过程对环境有害, 或者所得产物过于复杂, 不便于分离。过氧化氢作为一种清洁的氧化剂也

得到了广泛的关注, Noroyi^[3]等报道, 以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂在相转移剂的存在下用质量分数 30% 的过氧化氢(下同)氧化环己烯制得了己二酸。邓友全等^[12]使用无毒害过钨酸盐络合物催化氧化环己烯也合成出了己二酸。官红等^[13]用长碳链伯胺和叔胺的硫酸盐代替较昂贵的 $[\text{CH}_3(\text{n}-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ 作为相转移催化剂氧化环己烯, 己二酸的分离产率最高可达 81.7%。

由于目前工业生产环己烯主要是由苯选择性加氢或环己醇脱水, 或环己烷脱氢, 成本比较高, 工艺复杂; 而用空气氧化环己烷生产环己醇和环己酮混合物的工艺已经日益成熟, 为此笔者采用 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 在不同配体存在条件下, 用 30% 双氧水作为氧化剂, 催化氧化环己酮制己二酸, 考察了配体用量, 反应时间等对反应的影响。而且进一步的研究表明该催化体系对环己酮/环己醇混合物也有较好的催化性能。并在此基础上, 对该催化反应的催化机理进行初步探讨。

1 实验部分

催化剂合成所用试剂和反应所用原料均为分析纯试剂。在 100 mL 反应瓶中依次加入 0.825 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.5 mmol) 和所需量的配体, 再加入 44.5 mL 的 30% 的过氧化氢, 在室温下搅拌 10~15 min, 加入 10.5 mL 环己酮后, 加热回流 8 h, 将反应液冷却, 冷藏静置过夜, 在此过程中析

收稿日期: 2002-07-08

作者简介: 张世刚(1977-), 男, 硕士研究生, 从事选择性催化氧化研究。

* 联系人: 姜恒

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助课题(9810301302)。

BEST AVAILABLE COPY

出大量白色晶体,经减压抽滤,用少量冰水洗涤,空气中干燥后称重,计算分离产率,并用b型管测产品熔点。所得产品熔点大多在149~151℃之间(文献值152℃)。

2 结果与讨论

用不同的配体与 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化氧化环己酮的反应结果见表1。由表1可知配体存在与否、配体的酸性以及结构对反应均有较大影响。不用配体,仅加入 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化时,没有己二酸生成。加入配体之后,己二酸分离产率大幅度提高,说明配体的加入改变了油水两相间的关系,加入的配体和水溶性的过钨酸盐形成络合物,有利于水相中催化剂与油层的接触,从而催化反应进行。表1中己二酸的分离产率以邻苯二酚作配体时最高,为74.8%。对于同一类结构的配体,随着配体酸性的增加,己二酸的分离产率也随之加大。但这并不是唯一的因素,可能还与配体的结构有关,如酚类和8-羟基喹啉,酸性不高,但己二酸的分离产率很高。这可能与配体在络合物中的配位效应有关,同时还由于酚类是自由基抑制剂,可以判断该催化反应不是自由基反应机理,而应该是络合催化反应机理。

表1 不同配体对催化反应的影响¹⁾

配体/mmol	25℃P ₁₀ 值	己二酸分离产率/%
空白	—	无产物
邻苯二酚	9.45	74.8
间苯二酚	9.44	72.1
对苯二酚	10.00	71.1
邻氨基酚	—	23.7
2,4-二硝基苯酚	4.09	62.4
8-羟基喹啉	5.10	74.3
L(+)-抗坏血酸	4.17	67.0
草酸	1.23	58.6
酒石酸	3.22	59.7
没乙酸	2.90	15.9
丙二酸	2.85	70.1
丁二酸	4.21	20.4
磺基水杨酸	—	71.2
烟酸	—	55.2
异烟酸	—	44.8

1)反应条件: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.5 mmol; n(催化剂):n(配体)=1:1; 30%过氧化氢, 44.0 mL; 环己酮, 100 mmol; 反应时间, 8 h; 加热回流。

以对苯二酚、邻苯二酚、磺基水杨酸为配体在不同用量时对反应的影响进行考察,结果见表2。由表2可知,用磺基水杨酸为配体,与催化剂的摩尔比为1:2时,己二酸的分离产率高达82.1%,而配体过多或过少都不好。分析其原因是配体过

少,水溶性的过钨酸盐不能全部形成络合物,不利于与环己酮油层结合发生反应;而配体过多,则与水溶性的过钨酸盐形成多环聚合,使过氧键数目减少,同样不利于催化氧化反应的进行。这也与表1中酒石酸酸性较强,但己二酸分离产率不高的现象相吻合,因为酒石酸可与水溶性的过钨酸盐形成多环聚合影响氧化反应进行。

表2 配体用量对催化反应的影响¹⁾

配体	配体用量/mmol	己二酸分离产率/%
磺基水杨酸	0.675	27.4
	1.25	82.1
	2.5	71.2
	5.0	71.4
	10.0	59.6
对苯二酚	2.5	71.1
	5.0	76.3
	10.0	71.1
邻苯二酚	2.5	74.8
	5.0	78.6
	10.0	71.7

1)反应条件: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.5 mmol; 30%过氧化氢, 44.0 mL; 环己酮, 100 mmol; 反应时间, 8 h; 加热回流。

考察反应时间的影响,见表3。由表3可知,随时间的增加己二酸的分离产率也增加。分别于10 h和6.5 h达到最高值,此后则开始下降,分析原因可能是己二酸过度氧化成水溶性的戊二酸和丁二酸,导致己二酸的分离产率降低。

表3 反应时间对催化反应的影响¹⁾

配体	反应时间/h	分离产率/%
对苯二酚	4	70.1
	6	73.5
	8	71.1
	10	76.9
	12	76.4
	14	70.1
L(+)-抗坏血酸	2	9.30
	3	18.8
	4.5	47.0
	5	59.5
	6.5	63.7
	8	39.5

1)反应条件: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.5 mmol; n(催化剂):n(配体)=1:1; 30%过氧化氢, 44.0 mL; 环己酮, 100 mmol; 加热回流。

由于工业上是用环己烷氧化得到的环己醇/环己酮混合物经硝酸氧化来生产己二酸,在用硝酸氧化过程中会有大量氮氧化物放出,污染环境。如采用清洁的氧源过氧化氢作为氧化剂,由于氧化产物是水,即可避免对环境的污染问题。在以上反应研究的基础上,考察该催化体系对环己酮/环己醇混合物的催化性能。如图1所示,用磺基

BEST AVAILABLE COPY

水杨酸为配体对一系列不同混合比例的醇酮混合物进行考察,结果表明当磺基水杨酸用量为 2.50 mmol 时,己二酸分离产率在 $n(\text{醇}):n(\text{酮})=1:2$ 时达到最大值,此时己二酸的分离产率为 74.3%。当磺基水杨酸用量为 1.25 mmol 时,己二酸分离产率随着环己醇的摩尔分数的增加而迅速降低。随后又缓慢增加,己二酸分离产率在 $n(\text{醇}):n(\text{酮})=1:2$ 时达到最大值 79.4%。低于用纯环己酮时己二酸的分离产率。

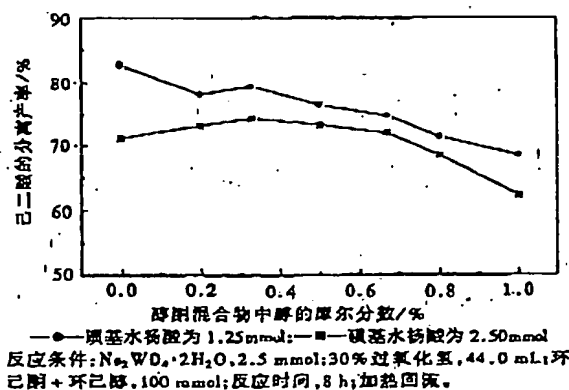


图 1 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /磺基水杨酸对环己醇/环己酮混合物的催化氧化性能

由于钨酸钠在酸性配体存在的条件下,与过氧化氢形成过氧钨酸络合物^[13],根据 Noyori 等人的研究^[3],认为用钨酸钠催化双氧水氧化环己烯制己二酸反应是经历 Baeyer-Villiger 氧化,酸酐水解等反应历程,同时 Fischer 等^[15]也研究了双氧水氧化环戊酮制戊二酸反应机理。根据上述文献报道及前面的实验工作,笔者认为环己醇氧化生成环己酮,环己酮经 Baeyer-Villiger 氧化生成己内酯,己内酯经水解得到醇酸,继续氧化的结果得到己二酸,建议的反应机理见图 2。

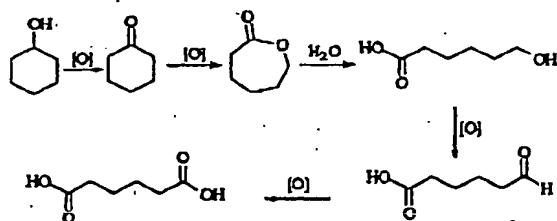


图 2 建议的反应机理

3 结 论

(1) 实验表明,用 30% 过氧化氢催化氧化环己酮合成己二酸反应要在有催化剂和酸性配体的

条件下方可进行。实验为络合催化氧化,催化剂为过氧钨酸盐有机酸配位络合物。

(2) 钨酸钠与酸性配体形成的络合物是环己酮合成己二酸反应优良的催化剂,配体的酸性及结构对该反应有影响。以磺基水杨酸作为配体时,环己酮氧化制己二酸的最优条件是 $n(\text{钨酸钠}):n(\text{磺基水杨酸})=2:1$,此时己二酸的分离产率为 82.1%。

(3) 钨酸钠/磺基水杨酸催化体系对环己醇/环己酮的混合物同样具有催化作用,当 $n(\text{钨酸钠}):n(\text{磺基水杨酸})=2:1$ 、 $n(\text{环己醇}):n(\text{环己酮})=1:2$ 时己二酸的分离产率最高为 79.4%。

[参 考 文 献]

- [1] 王恩强. 己二酸的生产及市场分析[J]. 化工生产与技术, 1999, 6(4): 59-60.
- [2] 杨杏生. 己二酸生产工艺的新进展[J]. 合成纤维工业, 1995, 18(2): 39-45.
- [3] Sato K, Aoki M, Noyori R. A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes With 30 Percent Hydrogen Peroxide[J]. SCIENCE, 1998, 281: 1646-1647.
- [4] P. 德尼斯, F. 莫茨, R. 波隆. 用戊烯加氢氧化制备己二酸的方法[P]. CN:1041409A, 1998-12-30.
- [5] 小 H-S. 布鲁纳, S-L. 莱恩, BE 默弗里. 己二酸的制备[P]. CN:1235592A, 1999-11-17.
- [6] Schulz G D J, Onopchko A. Process for converting cyclohexane to adipic acid[P]. US:4263453, 1981-04-21.
- [7] M. 康斯坦丁尼, E. 法切, D. 尼维特. 由环己烷的直接氧化制备己二酸的方法和催化剂的重复利用[P]. CN:1157605A, 1997-8-20.
- [8] Park C-M, Goroff N S. One step air oxidation of cyclohexane to produce adipic acid[P]. US:5221800, 1993-06-22.
- [9] 冯美平. 丁二烯法制己二酸[J]. 合成纤维工业, 1999, 22(2): 21-25.
- [10] Frost J W, Draths K M. Synthesis of adipic acid from biomass-derived carbon sources[P]. US:5487987, 1996-01-30.
- [11] Draths K M, Frost J W. Environmentally Compatible Synthesis of Adipic Acid from D-Glucose[J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 399-400.
- [12] 马祖祖, 邓有全, 王坤, 等. 清渣催化氧化合成己二酸[J]. 化学通报, 2001, (2): 116-118.
- [13] 宫红, 姜恒, 吕爱波. 己二酸绿色合成新途径[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1121-1123.
- [14] 甲样文. 无机化学丛书(第八卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 505-587.
- [15] Fischer J, Hilderich W F. Baeyer-Villiger - Oxidation of cyclopentanone with aqueous hydrogen peroxide by acid heterogeneous catalysis[J]. Applied Catalysis A: General 1999, 180: 435-443.

(下转 16 页)

BEST AVAILABLE COPY

在实验中还观察到,当塔板在接近滴液点的状况下操作时,塔板压力波动严重,板上液层波动也非常剧烈,属于鼓泡状态。

3 结 论

(1) 塔板压降、漏点气速规律表明:增加孔开口长度,有利于降低塔板压降和提高通量。

(2) 对斜孔塔板的干板压降的计算,可以利用给出的塔板阻力系数的计算关联式,为进一步的工业改造设计提供了更为可靠的设计依据。

(3) 对于高粘度、高表面张力物系,适当改变塔板开口结构参数,有利于改善气、液流动方式及

接触状态,这对于高粘度物系分离具有重要的研究价值。

[参 考 文 献]

- [1] 余国琮.蒸馏过程和设备的现状和展望[J]. 化学工程, 1992, 20(2): 20-25.
- [2] 贾维扬. 国外化工塔器的若干最新进展[J]. 化工进展, 1996, 15 (6): 40-44.
- [3] 徐学民,等. 国外气液传质设备的一些发展趋势[J]. 化工进展, 1994, 13 (1): 22-27.
- [4] 陈敏恒,等. 化工原理(下册)[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
- [5] 兰州石油机械研究所. 现代塔器技术[M]. 兰州:兰石出版社, 1990.

THE FLUID DYNAMIC CHARACTERISTICS OF SINGLE-SLANT-HOLE TRAY

LONG Xian-miao, YU Zhao-xiang

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The fluid dynamic characteristics of single-slant-hole tray are investigated in a test rig using the air-water system at atmospheric pressure. Experimental data of tray pressure drop, critical gas speed and liquid height are obtained and analyzed, and the equations of the tray pressure drop are derived from the experimental results.

Key words: Single-slant-hole tray; Fluid dynamic characteristics; Determination

(上接 6 页)

GREEN CATALYTIC OXIDATION OF CYCLOHEXANONE TO ADIPIC ACID

ZHANG Shi-gang, JIANG Heng*, GONG Hong

(Department of Material Science, Liaoning University of Petroleum Chemical and Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Synthesis of adipic acid by $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ catalyzed oxidation of cyclohexanol/cyclohexanone with 30 percent hydrogen peroxide oxidation in the presence of acid ligands can be well performed. The reaction takes place without any organic solvent and phase-transfer agent. The effects of various ligands and the ratio of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with ligand are investigated. By using sulfosalicylic acid as acidic ligand and the mole ratio of sulfosalicylic acid to $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is 1:2, the isolated yield of adipic acid in the oxidation of cyclohexanone and cyclohexanol is 82.1% and 68.6%, respectively. Further experiment is carried out to investigate the catalytic activity of this catalyst system when catalyzing the oxidation reaction of the mixture of cyclohexanone and cyclohexanol to adipic acid.

Key words: Green catalytic oxidation; Hydrogen peroxide; Adipic acid; Cyclohexanone

BEST AVAILABLE COPY